

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103709

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

A01N 43/50
A01N 37/34
A01N 43/40
A01N 43/78
A01N 47/18

(21)Application number : 10-290017

(71)Applicant : PERMACHEM ASIA LTD

(22)Date of filing : 28.09.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI KEIICHI

(54) INDUSTRIAL MILDEWPROOFING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an industrial mildewproofing agent capable of preventing an industrial raw material and the product from putrefying or being polluted due to microorganisms, esp. mold (or mildew), and preventing their degradation and quality deterioration.

SOLUTION: This industrial mildewproofing agent includes a mixture of (A) at least one kind selected from the group consisting of 2-(4-thiazolyl)- benzimidazole, 2-benzimidazolecarbamic acid, Zn-2-pyridinethiol-1-oxide, Na-2- pyridinethiol-1-oxide, tetrachloroisophthalonitrile and 2,3,5,6- tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine and (B) 1-(β)-alloxyloxy-2,4- dichlorophenethyl)-imidazole, as an active principle.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103709

(P2000-103709A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
A 0 1 N 43/50		A 0 1 N 43/50	J 4 H 0 1 1
37/34	1 0 4	37/34	1 0 4
43/40	1 0 1	43/40	1 0 1 L
			1 0 1 E
43/78		43/78	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-290017

(22) 出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000135760

株式会社パーマケム・アジア

東京都中央区日本橋堀留町1丁目3番18号

(72) 発明者 小林 圭一

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町14番地29 株式会社パーマケム・アジア R&D センター 内

(74) 代理人 100095485

弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

Fターム (参考) 4H011 AA03 BA06 BB06 BB09 BB10

BB13 BB16 BC09 DA02 DA13

DD01

(54) 【発明の名称】 工業用防カビ剤

(57) 【要約】

【課題】 工業用原料や製品の、微生物、特にカビに起因する腐敗や汚染を防止し、これらの劣化や品質低下などを防ぐ工業用防カビ剤を提供する。

【解決手段】 (A) 2- (4-チアゾリル) -ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸、Zn-2-ピリジンチオール-1-オキシド、Na-2-ピリジンチオール-1-オキシド、テトラクロロイソフタロニトリルおよび2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4- (メチルスルフォニル) -ピリジンから選ばれる少なくとも1種と、(B) 1- (β-アリルオキシ-2, 4-ジクロロフェネチル) -イミダゾールと、の混合物を有効成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ピリジンチオール-1-オキシド又はその金属塩、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル又はそのドデシルベンゼンスルホン酸塩、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、テトラクロロイソフタロニトリル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジンから選ばれる少なくとも1種と、

(B) 1-(β-アリルオキシ-2, 4-ジクロロフェネチル)-イミダゾールと、の混合物を有効成分として含有することを特徴とする工業用防カビ剤。

【請求項2】 (A) 成分：(B) 成分を重量比で、

(A) 成分がそれぞれ、

2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、テトラクロロイソフタロニトリル、Zn-2-ピリジンチオール-1-オキシド、Cu-2-ピリジンチオール-1-オキシド、Ag-2-ピリジンチオール-1-オキシドから選ばれる少なくとも1種のとき、90:10~60:40、

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル又はそのドデシルベンゼンスルホン酸塩、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジン、Na-2-ピリジンチオール-1-オキシドから選ばれる少なくとも1種のとき、90:10~70:30、とすることを特徴とする請求項1記載の工業用防カビ剤。

【請求項3】 さらに防藻剤を含有することを特徴とする請求項1または2記載の工業用防カビ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、工業用原料や製品の、微生物、特にカビに起因する腐敗や汚染を防止し、これらの劣化や品質低下などを防ぐ工業用防カビ剤に関する。

【0002】

【従来の技術】微生物、特にカビに起因する腐敗や汚染は、例えば塗料、建材、接着剤、切削油、人工皮革、電子部品、各種ラテックスなどの工業用材料や製品の素材の劣化や品質の低下をもたらす。従来、これらの被害を防止するため、多くの防カビ剤が使用されてきた。

【0003】その例としては、ペンタクロルフェノールやトリクロルフェノールなどの塩素化フェノール化合物；トリブチル錫オキシドやトリブチル錫アセテートなどの有機錫化合物；ジヨードメチル-p-トリスルホン；4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール；2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾールや2-ベンズイミダゾールカルバミン酸などのベンズイミダゾール系化合物；Zn-2-ピリジンチオール-1-オキシド；Na-2-ピリジンチオール-1-オキシド；テトラクロロイソフタロニトリル；2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジ

ンなどが挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、塩素化フェノール化合物や有機錫化合物は、高い毒性、例えば魚毒性などが大きな問題となっており、ジヨードメチル-p-トリスルホンや4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマールは、紫外線により強い変色を発生させる点で問題であった。これらに対し、ベンズイミダゾール系化合物、Zn-2-ピリジンチオール-1-オキシド、Na-2-ピリジンチオール-1-オキシド、テトラクロロイソフタロニトリル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジンは、安全性の高い薬剤として評価を得ているものの、抗カビスペクトルに選択性があるため、多種多様なカビの汚染に曝される工業用製品の防カビ剤としては、不十分であった。

【0005】そこで、本発明は、前記のような問題を解消し、工業用原料や製品の腐敗や汚染を効果的に防止し得る工業用防カビ剤を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために検討を重ねた結果、ある特定の2種の化合物を混合して用い、工業材料や製品に適用することにより、広範囲な抗カビスペクトルを有し、しかも高い持続性をも有するために防カビ性に優れる上、安全性の高い工業用防カビ剤とすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の工業用防カビ剤は、

(A) ピリジンチオール-1-オキシド又はその金属塩、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル又はそのドデシルベンゼンスルホン酸塩、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、テトラクロロイソフタロニトリル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジンから選ばれる少なくとも1種と、(B) 1-(β-アリルオキシ-2, 4-ジクロロフェネチル)-イミダゾールと、の混合物を有効成分として含有することを特徴とする。

【0008】本発明の工業用防カビ剤組成物は、下記する(A)成分と(B)成分との2種の混合物をその有効成分とする。(A)成分としては、ピリジンチオール-1-オキシド、又はそのZn、Na、Cu、Agなどの金属塩（以下、Zn-2-ピリジンチオール-1-オキシドをZn-ptと、Na-2-ピリジンチオール-1-オキシドをNa-ptと、Cu-2-ピリジンチオール-1-オキシドをCu-ptと、Ag-2-ピリジンチオール-1-オキシドをAg-ptと、それぞれ略称する）、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル

(以下、MBCと略称する)、又はそのドデシルベンゼンスルホン酸塩（以下、DBSBCと略称する）、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール（以下、T

BZと略称する)、テトラクロロイソフタロニトリル(以下、TPNと略称する)および2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジン(以下、TMPと略称する)から選ばれる少なくとも1種を用いる。これらは、2種以上を同時に用いても良いが、その際は、それぞれの作用、および下記する(B)成分の作用を阻害しないものの組み合わせとする。

【0009】これらの各化合物は、安全性が高く、アスペルギルス(*Aspergillus*)、ペニシリウム(*Penicillium*)、クラドスポリウム(*Cladosporium*)、オウレオバシジウム(*Aureobasidium*)、グリオクラジウム(*Gliocladium*)などの多くのカビに対して生育抑制効果(以下、これを一般防カビ効果ということもある)を示すが、(A)成分だけを用いる場合、実用濃度(0.1~1.0%:JIS Z-2911「カビ抵抗性試験方法」)においては、アルタナリア(*Alternaria*)、ウロクラジウム(*Ulocladium*)などには全く生育抑制効果(以下、これを特殊防カビ効果ということもある)を示さない。

【0010】なお、(A)成分のうち、ピリジンチオール-1-オキシド又はその金属塩は、上記のような一般防カビ性能とともに、強い防藻活性を有している。他の(A)成分は、単独では、強い防藻活性を示さないが、2種以上を同時に使用すると、その理由は詳細には判らないが、ある程度の防藻活性を示すようになる。したがって、防カビ性能とともに、防藻性能をも持たせた場合には、(A)成分として、ピリジンチオール-1-オキシド又はその金属塩を単独で使用するか、あるいはこれら以外の(A)成分を2種以上併用することが適している。

【0011】(B)成分としては、1-(β-アリロキシ-2, 4-ジクロロフェネチル)-イミダゾール(以下、ADPIと略称する)を用いる。この化合物は、農園芸用殺菌剤として公知のものであり、安全性が高く、(A)成分の各化合物が効果を示さない前記のカビ、すなわちアルタナリア(*Alternaria*)やウロクラジウム(*Ulocladium*)などに対する生育抑制効果(特殊防カビ効果)を有する。ただし、

(B)成分だけを用いる場合、前記の一般防カビ効果を示さない。

【0012】本発明は、以上のような安全性の高い(A)、(B)両成分を組合せて、広範囲な抗カビスペクトルを有する、実用性の高い工業用防カビ剤としたものである。このときの(A)、(B)両成分の配合割合は、(A)、(B)両成分を混合したときに最も効果的な抗カビスペクトルを示すように決定することが重要である。

【0013】この観点に立ち、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、使用する(A)成分の種類によって、効

果的な抗カビスペクトルを示すための両成分の配合割合が異なることを見出した。言い換えれば、(A)、

(B)両成分の前記したそれぞれの優れた作用を互いに阻害することなく、両成分がそれぞれ単独で有する作用の単なる和以上の相乗的な作用(具体的には、(A)成分が有する抗カビスペクトルと(B)成分が有する抗カビスペクトルとの和よりも広く、かつその広範囲なスペクトルを長期間持続する)を発現させる上で、(A)成分の種類に応じた最適な割合が存在することを見出した。

【0014】すなわち、本発明の工業用防カビ剤において、(A)成分:(B)成分は、重量比で、(A)成分が、TBZ、TPN、Zn-pt、Cu-pt、Ag-ptのうち(以下、第1グループ)の少なくとも1種のときは、90:10~60:40、MBC、DBSB C、Na-pt、TMPのうち(以下、第2グループ)の少なくとも1種のときは、90:10~70:30とすることが、前記のように両成分の作用が相乗的に高まる。(A)、(B)両成分の割合がこれらの範囲外の場合には、どちらかの成分の作用が過大になるのに対し、もう一方の成分の作用が阻害されて不十分となるばかりでなく、両成分の相乗的な作用も発現せず、広範囲な抗カビスペクトルを示すこともなくなり、また高い持続性もなくなる。なお、(A)成分を前記の第1グループ同志または第2グループ同志で2種以上用いるときの各

(A)成分の混合割合は、特に制限はなく、どのような割合であっても(A)、(B)両成分が前記の割合で配合されているなら、前記の相乗効果を得ることができる。また、第1グループの(A)成分と第2グループの(A)成分とを併用するときの各(A)成分の混合割合は、特に制限はないが、第1グループの(A)成分と第2グループの(A)成分との和:(B)成分の比率で、90:10~70:30であれば、前記の相乗効果を得ることができる。

【0015】本発明の工業用防カビ剤は、上記(A)、(B)成分とともに、防藻剤を配合することもできる。防藻剤としては、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-5-S-トリアジンやN,N-ジメチルジクロロフェニル尿素などが挙げられ、これらは単独で、あるいは混合して使用することができる。防藻剤の配合割合は、特に制限されず、所望の防藻作用に応じて適宜選定されるが、一般には本発明の工業用防カビ剤中に5~25重量%、好ましくは10~20重量%とすることが適している。5重量%未満では、防藻剤を配合する技術的意義が生じず、25重量%より多いと、防藻効果が飽和するばかりか、上記の(A)、(B)成分の量が相対的に減少するため、本発明の本来の目的である防カビ効果が減少してしまう。

【0016】以上の成分からなる本発明の工業用防カビ剤は、対象となる工業用材料や製品に対して500~1

0000ppm、好ましくは1000~5000ppmとなるように添加して使用する。添加する量がこれよりも少なすぎれば、十分な生育抑制効果が得られないことがあり、また多すぎれば、効果が飽和するため、経済的に不利になるのみならず、安全性が損なわれる可能性もある。

【0017】本発明の工業用防カビ剤の使用方法には特に制限はなく、そのまま対象となる材料や製品に加えても良い。あるいは、例えば、メタノールやエタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの各種の溶媒に、溶解ないしは懸濁しても良い。また、例えば、タルク、ピロフィライト、雲母、カオリナイト、モンモリロナイト、アタパルジャイト、パーミキュライト、二酸化珪素などの固体と混合しても良い。さらに、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンズスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホンコハク酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アシルメチルタウリン

酸ナトリウム、ポリカルボン酸などの陰イオン界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックポリマーなどの非イオン界面活性剤などからなる分散剤を添加して、水和剤、粉剤、懸濁剤などの形態に製剤化しても良い。

【0018】前記の水和剤や粉剤は、(A)，(B)両成分と、必要に応じて防藻剤と、前記の分散剤を粉砕・混合することにより得られる。懸濁剤は、(A)，

(B)両成分と、必要に応じて防藻剤と、前記の分散剤を、水あるいは前述の各種溶媒とともに、ボールミルやローラミルにて湿式粉砕・混合することが好ましい。水懸濁剤の場合の安定性を向上させるために、CMC-Na（カルボキシメチルセルロースNa塩）、グァーガム、キサンタンガムなどの糊剤を用いることもできる。

【0019】

【実施例】調剤例1

(A)，(B)両成分を表1に示す組成で、粉砕・混合して、本発明および比較の防カビ剤（1A～6Jの60種）を、粉剤として調製した。

【0020】

【表1の1】

重量%			
A成分	TBZ	MBC	Zn-pt
B成分	10	10	10
	90 (1A)	90 (2A)	90 (3A)
	20	20	20
	80 (1B)	80 (2B)	80 (3B)
	30	30	30
	70 (1C)	70 (2C)	70 (3C)
	40	40	40
	60 (1D)	60 (2D)	60 (3D)
	50	50	50
	50 (1E)	50 (2E)	50 (3E)
	60	60	60
	40 (1F)	40 (2F)	40 (3F)
	70	70	70
	30 (1G)	30 (2G)	30 (3G)
	80	80	80
	20 (1H)	20 (2H)	20 (3H)
	90	90	90
	10 (1I)	10 (2I)	10 (3I)
	100	100	100
	0 (1J)	0 (2J)	0 (3J)

【0021】

【表1の2】

重量%			
A成分	Zn-p t	TPN	TMP
B成分	10	10	10
	90 (4A)	90 (5A)	90 (6A)
	20	20	20
	80 (4B)	80 (5B)	80 (6B)
A	30	30	30
	70 (4C)	70 (5C)	70 (6C)
D	40	40	40
	60 (4D)	60 (5D)	60 (6D)
P	50	50	50
	50 (4E)	50 (5E)	50 (6E)
I	60	60	60
	40 (4F)	40 (5F)	40 (6F)
	70	70	70
	30 (4G)	30 (5G)	30 (6G)
	80	80	80
	20 (4H)	20 (5H)	20 (6H)
	90	90	90
	10 (4I)	10 (5I)	10 (6I)
	100	100	100
	0 (4J)	0 (5J)	0 (6J)

【0022】防カビ試験例1

調剤例1で得た本発明および比較の防カビ剤（1A～6J）と、（B）成分（ADPI）単独の場合について、JIS Z-2911の「塗料カビ抵抗性試験法」（水浸透は省略した）に準じ、アクリル樹脂エマルジョン塗料に対するカビ抵抗性の評価を行った。ただし、防カビ剤の塗料への添加濃度は、3000ppm、5000ppmとし、供試菌としては、アスペルギルス・ニゲル、ペニシリウム・シトリナム、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス、オウレオバシジウム・ブルランス、グリオクラジウム・ピレンズ、アルタナリア・アルタナ

タ、ウロクラデウム・spの7種の混合孢子懸濁液を用いた。

【0023】結果を表2に示す。表2中のカビ抵抗性の表示は、次の通りである。

判定5：試験片に菌の発育が認められない

判定4：試験片の菌の発育面積が1/4以下

判定3：試験片の菌の発育面積が1/4～1/2

判定2：試験片の菌の発育面積が1/2～3/4

判定1：試験片の菌の発育面積が3/4以上

【0024】

【表2の1】

防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m	防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m
1 A	1	1	3 A	1	1
1 B	1	1	3 B	1	2
1 C	1	2	3 C	2	3
1 D	1	2	3 D	3	3
1 E	2	3	3 E	3	4
1 F	4	5	3 F	4	5
1 G	4	5	3 G	5	5
1 H	5	5	3 H	5	5
1 I	4	5	3 I	4	5
1 J	1	1	3 J	1	1
2 A	1	1	4 A	1	1
2 B	1	1	4 B	1	1
2 C	1	2	4 C	1	2
2 D	2	2	4 D	2	2
2 E	3	4	4 E	3	3
2 F	3	4	4 F	4	4
2 G	4	5	4 G	4	5
2 H	5	5	4 H	5	5
2 I	4	5	4 I	4	5
2 J	1	1	4 J	1	1

【0025】

【表2の2】

防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m	防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m
5 A	1	1	6 A	1	1
5 B	1	1	6 B	1	1
5 C	1	2	6 C	2	2
5 D	2	3	6 D	2	3
5 E	3	4	6 E	3	4
5 F	4	5	6 F	4	4
5 G	4	5	6 G	4	5
5 H	5	5	6 H	5	5
5 I	4	5	6 I	4	5
5 J	1	1	6 J	1	1
A P D I	1	1			

【0026】表2から明らかなように、(A)成分、
(B)成分ともに単独では供試菌に対して良好な効果を示さないが、その両者を、しかも(A)成分の種類に応じて特定の割合で組合せることにより、お互いの不十分

な点を補い合うのみならず、相乗的な効果を奏し得て、優れた防カビ性を発揮することが判る。

【0027】調剤例2

(A)成分の各化合物：(B)成分をそれぞれ8：2で

混合したもの（表1中の防カビ剤1～6Hの6種）、各（A）成分単独、（B）成分単独を、それぞれ有効成分とし、これらをそれぞれ30.0重量%に、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Na塩（花王株式会社製、商品名「デモールN」）2.0重量%、キサントガム0.2重量%、ジエチレングリコールモノメチルエーテル2.0重量%、および水65.8重量%をそれぞれ混合し、湿式粉碎して13種の防カビ剤の懸濁剤を得た。なお、有効成分がTBZ：ADPIの組合せの懸濁剤を1H-1、MBC：ADPIの組合せの懸濁剤を2H-1、Zn-ADPIの組合せの懸濁剤を3H-1、Na-ADPIの組合せの懸濁剤を4H-1、TPN：ADPIの組合せの懸濁剤を5H-1、TMP：ADPIの組合せの懸濁剤を6H-1とする。

【0028】防カビ試験例2

（1）試料（試験片）の調製：変成シリコンポリマー100重量部、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート35重量部、および炭酸カルシウム100重量部を、120℃/1～2mmHgで2時間減圧加温して混合した。続いて、減圧下で冷却し、ジブチル錫オキシドとジ（2-エチルヘキシル）フタレートとの等モル反応物（反応用触媒、安定剤として作用）2重量部と、調剤例2で調製した防カビ剤の懸濁剤（1H-1～6H-1の6種と、（A）成分単独の6種と、（B）成分単独の1種の合計13種）のそれぞれ5000ppmとを添加し、減圧下で15分間再混合し、変性シリコンシーリング剤を得た。次いで、これらを充填機によりテフロンシート上に押し出し、ロールによりシート化し、これらのシートを3cm×3cm角の試験片に切断した。

【0029】（2）供試菌液の調製：スルホコハク酸ジオクチルナトリウム0.005%を加えて溶解した滅菌水10mlに、斜面培養したアスペルギルス・ニゲル、ペニシリウム・シトリナム、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス、オウレオバシジウム・プルランス、グリオクラジウム・ピレンズ、アルタナリア・アルタナータ、ウロクラデウム・spのそれぞれの胞子を5白金耳とり、容器を激しく振り動かして、胞子を十分に分散させ、内容物を滅菌済みのガーゼで濾過した。濾液をそれぞれの単一胞子懸濁液とし、これらを等量ずつ混合した。その懸濁液とサブロー液体培地（ペプトン10g、ブドウ糖40g、イオン交換水1000ml；pH5.6）を容量比で1：9の割合で混合して供試菌液を調製

した。

【0030】（3）試験方法：サブロー寒天培地（サブロー液体培地に寒天1.8重量%を加えたもの）25mlを90mmシャーレに注ぎ、平板培地を作成した。この培地上の中央部に上記（1）で調製した13種の試験片を置き、この試験片の表面に上記（2）で調製した供試菌液0.1mlを均一に接種した。これを28±2℃の孵卵器で4週間培養して、カビ抵抗性を評価した。結果を表3に示す。なお、表3中のカビ抵抗性の表示は、表2と同じである。

【0031】

【表3】

	1週目	2週目	3週目	4週目
1H-1	5	5	5	5
2H-1	5	5	5	5
3H-1	5	5	5	5
4H-1	5	5	5	5
5H-1	5	5	5	5
6H-1	5	5	5	5
TBZ	5	4	3	2
MBC	5	4	3	2
Zn-pt	5	5	4	3
Na-pt	5	4	3	2
TPN	5	4	3	2
TMP	5	4	3	2
ADPI	5	4	2	1

【0032】表3の試験結果から、（A）成分、（B）成分ともに、単独では供試菌に対し4週目で殆ど効果を示さないが、両者を組み合わせることにより、防カビ性に高い持続性が付与されることが判る。

【0033】調剤例3

（A）成分と防藻剤は表4に示す量で、（B）成分は全量を100とした残りの量で、それぞれ使用し、これらを粉碎・混合して、本発明および比較の防カビ剤（1K～6Pの24種）を、粉剤として調製した。

【0034】

【表4の1】

重量%

	TBZ	MBC	TPN
	50	50	50
Zn-p t	30 (1K)	30 (2K)	30 (3K)
	50	50	50
Na-p t	30 (1L)	30 (2L)	30 (3L)
	40	40	40
TMP	40 (1M)	40 (2M)	40 (3M)
	70	70	70
イルガロール ¹⁾	20 (1N)	20 (2N)	20 (3N)
	70	70	70
DCMU ²⁾	20 (1P)	20 (2P)	20 (3P)

1) 防藻剤：2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピル-5-S-トリアジン

(Ciba Special Chemicals

K. K. M製商品名“イルガロール1051”)

2) 防藻剤：N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素

【表4の2】

【0035】

重量%

	TMP	Zn-p t	Na-p t
	80	80	80
イルガロール ¹⁾	10 (4N)	10 (5N)	10 (6N)
	80	80	80
DCMU ²⁾	10 (4P)	10 (5P)	10 (6P)

1), 2): 表4の1と同じ

【0036】防藻試験例1

(1) 供試藻類懸濁液の調製：緑藻類（クロレラ・ブルガリスと、クラミドモナス・ピレノイドサを使用）については、継代培養液を滅菌生理食塩水で 1×10^6 個/mlとなるようにしたものを供試藻類懸濁液とした。藍藻類（オシロトリア・テニユイスと、アナバエナ・バリアピリスを使用）については、継代培養液中の糸状体をホモジナイザーで分散させ、滅菌生理食塩水で藻の最適密度が440nmにおける吸光度で 0.4 ± 0.1 となるようにしたものを供試藻類懸濁液とした。

【0037】(2) 試料（試験片）の調製：調剤例3で得た本発明の防カビ剤3000ppm、5000ppmと、比較のために、(A)成分単独3000ppm、5000ppmと、防藻剤単独3000ppm、5000ppmと、(B)成分単独5000ppm、10000ppmをそれぞれ酢酸ビニルエマルジョン塗料に添加し、これらの塗料0.09gをそれぞれ3cm円形口紙の片面に塗膜の厚さが均一になるように塗布し、48時間自然乾燥させて、試験片を調製した。

【0038】(3) 試験方法：予め調製した寒天平板培地（サブロー液体培地に寒天1.8重量%を加えたサブロー寒天培地2.5mlを90mmシャーレに注いで調製）上の中央部に、上記(2)で調製した試験片を置き、この試験片の全面に上記(1)で調製した供試藻類懸濁液0.5mlを均一に接種した。これを、植物用インキュベータ（東京理化機器株式会社製のEYELA FLI-301N型）で、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、2000Luxの光を16時間照射—8時間消灯する培養を、28日間行い、酢酸ビニルエマルジョン塗料に対する藻抵抗性を評価した。

【0039】結果を表5に示す。表5中の藻抵抗性の表示は、次の通りである。

判定4：試験片の藻の生育が認められない

判定3：試験片の一部に藻の生育が認められる

判定2：試験片の全面に藻の生育が認められるが、生育は弱い

判定1：試験片の全面に藻の生育が認められる

【0040】

【表5の1】

防カビ剤	3000 ppm	5000 ppm	防カビ剤	3000 ppm	5000 ppm
1K	4	4	4K	4	4
1L	3	4	4L	4	4
1M	3	4	4M	4	4
1N	4	4	4N	4	4
1P	4	4	4P	4	4
2K	4	4	5N	4	4
2L	3	4	5P	4	4
2M	3	4	6N	4	4
2N	4	4	6P	4	4
2P	4	4			
3K	4	4			
3L	3	4			
3M	3	4			
3N	4	4			
3P	4	4			

【0041】

【表5の2】

防カビ剤	3000 ppm	5000 ppm
Zn-pt	4	4
Na-pt	4	4
TMP	4	4
TBZ	1	1
MBC	1	1
TPN	1	1
イルガロール	4	4
DCMU	4	4
	5000 ppm	10000 ppm
APDI	2	3

【0042】防カビ試験例3

調剤例3で得た本発明の防カビ剤と、防藻剤単独の場合について、JIS Z-2911の「塗料カビ抵抗性試験法」（水浸透は省略した）に準じ、酢酸ビニルエマルジョン塗料に対するカビ抵抗性の評価を行った。ただし、防カビ剤の塗料への添加濃度は、本発明の防カビ剤については3000ppm、5000ppmとし、防藻剤単独については5000ppm、10000ppmとし、供試菌は、防カビ試験例1と同じものを用いた。結果を表6に示す。表6中のカビ抵抗性の表示は、防カビ試験例1と同じとした。

【0043】

【表6】

防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m	防カビ剤	3 0 0 0 p p m	5 0 0 0 p p m
1 K	5	5	4 K	5	5
1 L	5	5	4 L	5	5
1 M	5	5	4 M	5	5
1 N	4	5	4 N	4	5
1 P	4	5	4 P	4	5
2 K	5	5	5 N	4	5
2 L	5	5	5 P	4	5
2 M	5	5	6 N	4	5
2 N	4	5	6 P	4	5
2 P	4	5			
3 K	5	5			
3 L	5	5			
3 M	5	5			
3 N	4	5			
3 P	4	5			

	5 0 0 0 p p m	1 0 0 0 0 p p m
イルガロール	1	1
DCMU	1	1

【0044】表5, 6から明らかなように、(A), (B) 両成分を含む本発明の工業用防カビ剤は、防カビ性のみならず、優れた防藻性をも発揮することが判り、またこれら両成分に防藻剤を配合することにより、さらに優れた防藻性を示すことが判る。なお、(A) 成分を2種併用する場合におて、防カビ性はいずれも優れた結果を示すが、防藻性は、(A) 成分中のZn-p t、Na-p t、TMPのうちのいずれか2つを併用するか、3つのいずれか1つと他の(A) 成分のうちのいずれか1つとを併用することにより優れた結果を示すことが判る。

【0045】

【発明の効果】本発明の工業用防カビ剤は、特定の種類の化合物を組合せることにより、それらを単独で用いる際には予想もし得ない相乗効果を発揮する。すなわち、工業用材料や製品の劣化や品質の低下の原因となる微生物、特にカビに対する抗菌スペクトルが広がり、かつ強くなるばかりか、持続性も発現するため、優れた防カビ性を発揮することができる。また、本発明の工業用防カビ剤は、用いるそれぞれの化合物が低毒性であるため、環境汚染の原因となることもない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷
A 0 1 N 47/18

識別記号
1 0 1

F I
A 0 1 N 47/18

テ-マコ-ト' (参考)

1 0 1 C